



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Giulio BRINATI et al

Group Art Unit: 1505

Serial No.: 08/885,770

Filed: June 30, 1997

For: VDF POLYMERIZATION PROCESS

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Honorable Commissioner of  
Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby claimed:

Italian Patent Appln. No. MI96 A 001342, filed July 1, 1996.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 USC 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

James A. Poulos, III

Registration No. 31,714

JAP:mat

Attorney Docket No.: JAP 70453

Attachment:

Italian Patent Application No. MI96 A 001342 and English Language Translation thereof

WATSON COLE STEVENS DAVIS, P.L.L.C.

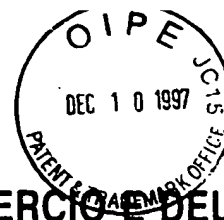
1400 K Street, N.W., Suite 1000

Washington, DC 20005-2477

Telephone: (202) 628-0088

Facsimile: (202) 628-8034 or (202) 628-0033

Date: December 9, 1997



**MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO**

DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



**CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT**

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per .....

N. MI96 A 001342

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

Roma, li .....

28 MAG. 1997

/IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

DI FILIPPO

*Cesare F. F.*

I,        ROSARIA CALDERARO  
domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,  
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on JULY 1, 1996

(No. MI96 A 001342)

in the name of        AUSIMONT S.p.A.

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

.....*Rosalinda*.....

MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT  
GENERAL DIRECTION OF INDUSTRIAL PRODUCTION  
CENTRAL PATENT OFFICE

Authentication of a copy of documents referring to the  
application for a patent of the industrial invention  
No. MI96 A 001342.....

It is hereby declared that the attached  
document is the true copy of the  
original document filed together with  
the above mentioned application for a  
patent, the data of which result from  
the enclosed filing minutes.

Rome, MAY 28, 1997

Signed for the Director  
of the Department  
Dr. CESARE DI FILIPPO

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE -  
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME  
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

9584/001

A. APPLICANT (1)

applicant's code ☐

residence code ☐

1) Surname, name/company, type AUSIMONT S.p.A.

town, (prov.)/country

MILANO

identification code 0000008297390159

2) Surname, name/company, type

town, (prov.)/country

identification code

B. REPRESENTATIVE:

representative's code ☐

prof.ref.no. ☐

Surname name SIMEONI LUCIO

tax code no.

Name of patent agency SAMA PATENTS

Address Via Morgagni

no. 2

town MILANO

post code 20129

(prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE:

name

Address

no.

town

post code

(prov.)

D. TITLE:

proposed class (sect./subcl.):

"VDF POLYMERIZATION PROCESS"

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name

1) BRINATI GIULIO

2) LAZZARI PAOLO

Surname, name

1) ARCELLA VINCENZO

2)

F. PRIORITY:

priority code ☐

country

type

number

date

1)

2)

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

1) ☐ 1 RES/YES no ☐ 23

2) ☐ RES/YES no ☐

3) ☐ 1 RES/YES/NO

4) ☐ 1 RES/YES/NO

5) ☐ RES/YES/NO no ☐

6) ☐ RES/YES/NO

7) ☐ RES/YES/NO

8) receipt for payment of Lire

description with abstract and claims

drawing figures

power of attorney, reference to the general power MI 95A 001741

designation of inventor

documents of ownership with Italian translations

authorisation

complete name of applicant

565.000=

date

Certified copy of this document required? YES/NO

**YES**

COMPILED ON 01/07/1996

THE APPLICANT(S) p. AUSIMONT S.p.A.

CONTINUATION YES/NO NO

SAMA PATENTS (LUCIO SIMEONI)

PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANDICRAFT OF MILANO

code 15

STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO MI96A 001342 Reg. A

Nineteen hundred and 96

day ONE

of the month of JULY

The above-mentioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 001 additional pages for the granting of the above mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE:

THE DELEGATE

Official  
stamp

THE REGISTRAR  
**E. GATTI**

## VDF POLYMERIZATION PROCESS

## ABSTRACT

VDF polymerization process, optionally modified with small amounts of one or more fluoro-containing comonomers, carried out in the presence of a microemulsion comprising a (per)fluoropolyether having neutral end groups, having number average molecular weight between 400 and 3000, and a surfactant based on perfluoropolyethers with salified acid end groups, said surfactant having a number molecular weight  $M_n$  comprised between 400-550 and having a distribution of molecular weights such that fractions having a number average molecular weight higher than 700 are not present, and the fractions between 600 and 700 not being higher than 20% by weight in the surfactant.

Description of the industrial invention in the name of:  
AUSIMONT S.p.A., of Italian nationality, with head office in  
Milano, Foro Buonaparte, 31.

\* \* \* \* \*

The present invention relates to a process for preparing  
high purity polyvinylidenefluoride.

More particularly it relates to a process for preparing  
polyvinylidenefluoride (PVDF) with a reduced degree of  
contamination. The polyvinylidenefluoride obtained by the  
process of the invention shows also an high thermal stability  
and improved levels of white index even after thermal  
treatment at high temperatures, between 200°C and 250°C.  
Moreover the reduced contamination of PVDF obtained by the  
process of the invention makes it possible the use of this  
material in applications where a high purity is required, for  
instance in those approved by FDA (Federal Drug  
Administration). All the properties indicated above are  
obtained by a high productivity process.

It is known in the art to prepare PVDF, see for instance  
**European patent EP 626,396** in the name of the Applicant, where  
the temperature synthesis is comprised between 95 and 120°C  
with the use of a non dangerous organic peroxide, in  
particular diterbutylperoxide (DTBP) and in the presence of a  
chain transfer agent. The surfactants used are those known in

the art and in particular Surflon S111S being ammonium salts of mixtures of perfluoroalkylic acids. Such polymer combines good mechanical properties, reduced emission of hydrofluoric acid after exposure in temperature or to chemical agents such as weak bases. However the PVDF prepared according to this patent, has unacceptable white index, and shows too high levels of contamination for the use of PVDF in the applications mentioned above.

Moreover by this process, paraffinic waxes must be added in polymerization to avoid undesired coagula of the polymer on the reactor walls. This brings to PVDF with high contamination levels which further worsens the polymers quality for the indicated applications.

In a successive patent US 5,473,030 in the name of the Applicant, with respect to the art indicated above, it is described the use of a particular chain transfer agent (HCFC-123), not critical from the environmental impact point of view and at the same time capable of assuring superior levels of the PVDF white index, but not yet sufficient to obtain PVDF with a high degree of white index and for approved FDA applications indicated above. A further drawback is given by too high contamination levels for the above applications.

Processes for preparing PVDF with a lower synthesis temperature are known, for instance between 60°-80°C wherein



it is used diisopropyl peroxydicarbonate (IPP) as polymerization initiator, the above mentioned Surflon as surfactant, paraffinic waxes and CFC R11 (trichlorofluoromethane) as chain transfer agent. Also this process does not bring to polymers with acceptable white index and the levels of the contaminants are such that the obtained PVDF cannot be utilized for the applications described above.

The need was felt to have available PVDF with superior levels of white index especially after exposure of the material to temperatures peaks or to staying during the processing step.

Tests carried out by the Applicant have revealed that the discoloration of the manufactured product after a thermal treatment depends on the intrinsic stability of the obtained material but also on the presence of contaminants on the final pellet and also on the powder before the pelletization process. Indeed even if the contaminants are reduced on the final pellet because of the volatilization in the extruder vent, the temperatures during the extrusion (190-200°C) give rise to phenomena of thermal degradation of the contaminants and undesired coloration of the pellets (tending to yellow and/or grey). The successive manufactured articles molded from pellets show therefore degrees of undesired colouring.

It is known from **USP 4,990,283** the description of

microemulsions based on perfluoropolyethers and on surfactants of the (per)fluoropolyethers class with acid end groups. Their use to prepare various types of fluoro-containing polymers is described in **USP 4,864,006**. Among the fluoro-containing olefins are mentioned in particular those utilized for preparing polymers of the type FEP (TFE/HFP), PFA (TFE/PFPVE), ETFE (TFE/ethylene), perfluoro elastomers (TFE/PFMVE) and fluoro-containing elastomers (VDP/HFP/TFE or VDF/PFMVE/TFE).

Tests carried out by the Applicant with microemulsions exemplified in the **USP 4,864,006** in the PVDF synthesis lead to a final polymer showing unacceptable colour levels and high contamination levels (see the comparative examples hereinbelow).

An object of the present invention is therefore a VDF polymerization process, optionally modified with small amounts, generally comprised between 0.1 and 10% by moles, of one or more fluoro-containing comonomers, carried out in the presence of a microemulsion comprising a (per)fluoropolyether having neutral end groups, or microemulsions of fluoropolyoxyalkylenes having hydrogen-containing end groups and/or hydrogen-containing repeating units or microemulsions of fluoropolyoxyalkylenes having hydrogen-containing end groups and/or hydrogen-containing repeating units and hydrocarbons  $C_1$ - $C_{20}$ , preferably  $C_1$ - $C_{12}$ , of aliphatic, aromatic or mixed

type, optionally containing halogens, preferably chlorine and/or bromine, said fluoropolyethers having number average molecular weight from 400 to 3000, and a surfactant based on (per)fluoro-polyethers with carboxylic end group salts, preferably sodium carboxylate, said surfactant having a number average molecular weight  $M_n$  comprised between 400-550, and having a distribution of molecular weights such that fractions having a number average molecular weight higher than 700 are not present and the fractions between 600 and 700 not being higher preferably than 20% by weight in the surfactant.

The comonomers which can be utilized are: chlorotrifluoroethylene (CTFE), hexafluoropropene (HFP), tetrafluoroethylene (TFE), etc. See for instance USP 4,424,194 and 4,739,024. The preferred amounts of modifying comonomer are generally comprised between 0.5-6% by moles.

The perfluoropolyethers with neutral end groups utilized for preparing the microemulsions of the present invention comprise as repeating units sequences of one or more oxyfluoroalkylenic units such as  $-\text{CF}_2(\text{CF}_2)_z\text{O}-$ , wherein  $z$  is an integer equal to 1, 2 or 3,  $-\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$  wherein  $\text{R}_4$  and  $\text{R}_5$  equal to or different from each other are chosen from H, Cl or perfluoroalkyl from 1 to 4 carbon atoms,  $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$ ,  $-\text{CFYO}-$ , wherein Y is equal to F or  $\text{CF}_3$ . In particular the utilizable perfluoropolyethers have generally number average molecular

weight comprised between 400 and 3000, more preferably between 600 and 1500.

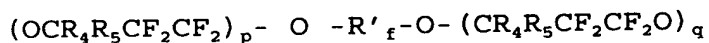
Preferably the perfluoropolyethers comprise as repeating units sequences of the following classes:

a)  $(C_3F_6O)_m(CFYO)_n$ , wherein the unit  $(C_3F_6O)$  and  $(CFYO)$  are perfluorooxyalkylenic units statistically distributed along the chain;  $m'$  and  $n'$  are integers such as to give the molecular weight indicated above, and  $m'/n'$  is comprised between 5 and 40, when  $n'$  is different from 0; Y is equal to F or  $CF_3$ ;  $n'$  can be also 0; said units inside the fluoropolyoxyalkylenic chain can optionally be bound among each other by a bond  $-O-R'_f-O-$ , wherein  $R'_f$  has the meaning defined in c);

b)  $(C_2F_4O)_p(CFYO)_q-(C_3F_6O)_t$ ,  
wherein  $p'$  and  $q'$  are integers such that  $p'/q'$  ranges between 5 and 0.3, preferably 2.7-0.5, and such that the molecular weight is the one indicated above;  $t'$  being an integer with the meaning of  $m'$ ,  $Y = F$  or  $CF_3$ ;  $t'$  can be 0 and  $q'/q'+p'+t'$  lower than or equal to 1/10 and the  $t'/p'$  ratio is from 0.2 to 6;

c)  $CR_4R_5CF_2CF_2O$  wherein  $R_4$  and  $R_5$  are equal to or different from each other and chosen from H, Cl or perfluoroalkyl, for instance having 1-4 carbon atoms, the molecular weight being that indicated above, said units inside the

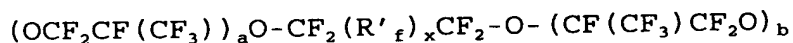
fluoropolyoxyalkylenic chain being bound each other as follows:



wherein  $\text{R}'_f$  is a fluoroalkylenic group, for instance from 1 to 4 carbon atoms,  $p$  and  $q$  are integers from 0 to 200, and  $p+q$  is at least 1 and such that the molecular weight is that indicated above,

d)  $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$

said units being linked each other inside the fluoropolyoxyalkylenic chain as follows:



wherein  $\text{R}'_f$  has the meaning indicated above,  $x$  is 0 or 1,  $a$  and  $b$  are integers and  $a+b$  is at least 1 and such that the molecular weight is that indicated above,

e)  $(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{a'} (\text{CFYO})_{b'}$

wherein  $a'$  and  $b'$  are integers such that the molecular weight is inside the indicated range,  $a'/b'$  ranges between 5 and 0.3, preferably between 2.7-0.5,  $Y$  has the meaning indicated above.

The fluoropolyethers indicated are obtainable with the processes well known in the art, for instance USP 3,665,041, 2,242,.218, 3,715,378, and the European patent EP 0239123. The functionalized fluoropolyethers with carboxylic end group salts of the invention (see below), are obtained for instance

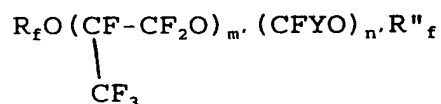
according to EP patent 0148,482, USP 3,810,874.

The neutral end groups of the perfluoropolyethers indicated above are: perfluoroalkyls from 1 to 3 carbon atoms,  $\text{ClCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ ,  $\text{CF}_3\text{CFC1CF}_2-$ ,  $\text{ClCF}_2\text{CF}_2-$ ,  $\text{ClCF}_2-$ .

The microemulsions of fluoropolyoxyalkylenes having hydrogen-containing end groups and/or hydrogen-containing repeating units are described in the patent application EP 625,526, herein incorporated by reference; the microemulsions of fluoropolyoxyalkylenes having hydrogen-containing end groups and/or hydrogen-containing repeating units and hydrocarbons  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , preferably  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , of aliphatic, aromatic or mixed type, optionally containing halogens, preferably chlorine and/or bromine are described in the patent application EP 95117052.1, herein incorporated by reference. The fluoropolyoxyalkylenes having hydrogen-containing end groups can have a structure similar to the ones indicated for perfluoropolyethers having however at least an end group of the type  $-\text{CF}_2\text{H}$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $-\text{CFH}-\text{CF}_3$ .

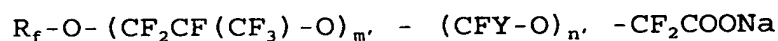
The perfluoropolyether surfactants as defined above have the same repeating units indicated for the perfluoropolyethers having neutral end groups, but at least a carboxylic end group salt. In this case the number average molecular weight of the surfactant and the distribution of the molecular weights in the surfactant must be in the above indicated ranges.

The preferred perfluoropolyethers according to the present invention have the following general formula:



having a random distribution of the perfluorooxyalkylenic units, wherein  $R_f$  and  $R''_f$  equal to or different from each other are neutral end groups as defined above,  $m'$  and  $n'$  are integers such as to meet the above requirements of average molecular weight,  $Y$  has the meaning indicated above.

The preferred surfactant based on perfluoropolyether has the following formula:



wherein  $R_f$ ,  $m'$ ,  $n'$  and  $Y$  have the meaning indicated above.

For preparing the microemulsions see the patents **USP 4,990,283**, **EP 625,526**, **EP 95117052.1**, herein incorporated by reference.

By the microemulsion term, a system is meant in which perfluoropolyether is solubilized in a solution of surfactant to give a liquid and stable monophasic solution during the time without supplying dispersion energy; the preparation of the microemulsion takes place indeed by mere mixing of the components.

The temperature of the PVDF synthesis is comprised between 30°-130°C, preferably 60°-120°C, the pressure is comprised between 30 and 100 bar.

The initiators which are employed in polymerization are those well known in the PVDF polymerization, for instance the organic proxides, such as for instance diterbutylperoxide (DTBP) and isopropylperoxydicarbonate (IPP).

The chain transfer agents which are employed are those well known in the patent literature for the PVDF polymerization, for instance it can be mentioned: isopropanol, acetone, ethyl acetate, trichlorofluoromethane ( $\text{CFCl}_3$ , 1,1,1-trifluoro-2,2-dichloroethane (HCFC-123)).

As well known, a mineral oil or a paraffin, liquid at the polymerization temperature, is usually added in the polymerization in emulsion of the PVDF, in order to inhibit the coagulation of the polymer and hinder the adhesion to the reactor walls. It has been unexpectedly found by the Applicant that the use of the microemulsion in the polymerization system according to the present invention is obtained with a superior stability of the latex, wherefore the use of said mineral oils or paraffins (waxes) is not required.

Tests carried out by the Applicant have shown, by extraction measurements, that the surfactants generally used in the PVDF synthesis and described in the patent literature,



such as for instance ammonium perfluorooctanoate or Surflon S111S (produced by Asahi Glass) are not completely removed after the coagulum step, washings and drying and amounts comprised between 150-300 ppm are still present on the final powder. Other surfactants such as for instance the salts of the sulphonic acids of formula  $Rf_0-C_2H_4SO_3H$  wherein  $Rf_0$  is a perfluoroalkyl  $C_4-C_{10}$  (see US Patent 4,025,709) bring to polymers with high degrees of white index, however the residual content of surfactant is very high (in the range of 500-1000 ppm). For this reason the so obtained PVDF is not utilisable in the manufactured articles in applications where a very low degree of contamination is required.

With the utilization of the microemulsions of the present invention, besides notably increasing the synthesis productivity in terms of higher polymerization rate, it is possible to do without the classic surfactants known in the PVDF patent literature and of the paraffinic waxes mentioned in the art on the PVDF polymerization in emulsion. The residual content of contaminants deriving from the surfactants in the powder results lower than 100 ppm. Such an amount is determined by extraction with solvents from the powder and successive gaschromatography of the extracted product (see the examples).

The following examples are given for illustrative

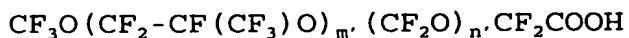
purposes and are not limitative of the present invention.

#### EXAMPLE 1

##### Preparation of the microemulsion (microemulsion A)

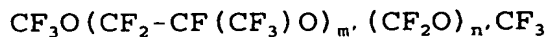
In a glass reactor equipped with stirrer, under mild stirring, 4.83 g of NaOH are dissolved in 32.83 g of demineralized water. The obtained solution is added with:

1°) 52.35 g of acid having number average molecular weight 434 and the formula:



free from fractions having molecular weight higher than 700 and containing 9% by weight of fractions having molecular weight comprised between 600 and 700.

2°) 10 g of Galden<sup>(R)</sup> having the formula:



wherein  $m'/n' = 20$ , having number average molecular weight = 760.

The obtained system results quite clear between 2° and 90°C.

##### VDF Polymerization

In a 21 l horizontal reactor, equipped with stirrer working at 50 rpm, 16 l of water and 50 ml of the microemulsion A containing 38.4 g of surfactant, are introduced.

The reactor is heated up to 125°C and then brought to the

pressure of 49 relative bar by feeding gaseous VDF.

Further to the feeding of 55 g of diterbutylperoxide the reaction is started and VDF is thus continuously fed so as to maintain the pressure constant of 49 relative bar. After 28 g of reacted monomer 62 g of HCFC-123 are fed as chain transfer agent.

After 56 g of reacted monomer the synthesis temperature is brought to 100°C and the reaction continues at this temperature.

After a predetermined amount of monomer reacted corresponding to 4800 g the reaction is stopped. The total time of polymerization results equal to 486 minutes. The polymer concentration in the latex results equal to 250 g/l latex.

The number of particles of the latex of which the emulsion is formed, is measured by coulter nanosizer and results equal to  $5.3 \times 10^{16}$  particles/liter of water (see Table (1)).

The latex is then coagulated by mechanical stirring, the obtained slurry is then washed 10 times with demineralized H<sub>2</sub>O at room temperature with a ratio polymer/water 1/10 by weight and then dried at 80°C for 24 hours.

By extraction with methanol and successive gaschromatography of the extracted product, a residual content

of surfactant equal to 70 ppm (see Table 2) is determined on the powder.

Then the powder is pelletized by extrusion and on the final pellet the Melt Flow Index (MFI) and the second melting temperature ( $T_{2f}$ ) are determined by DSC.

The thermal stability is then determined on 33 x 31 x 2 sheets molded by compression from pellets at 200°C for 2 minutes, after 4 minutes of preheating. To better verify possible effects of discoloration the thermal stability is determined also on the post-treated sheets at 250°C x 2 hours in stove.

The thermal stability is quantitatively evaluated by measurements of white index on the sheets, according to ASTM E 313.

The MFI values, measured at 232°C with 5 kg of load according to ASTM D-3222-88, the second melting temperature and the white indexes are reported in Table 3.

#### **EXAMPLE 2 (comparative)**

One operates as in Example 1 except for the following variations:

- instead of the microemulsion A are utilized as surfactant 17.6 g of Surflon S 111 S (ammonium salt of mixtures of perfluorooctanoic, perfluorononanoic and perfluorodecanoic acid) commercialized by Asahi Glass and

9 g of paraffinic wax (commercialized by AGIP® 122-126 having melting temperature 50-52°C);

- after 28 g of VDF consumed, 67 g of HCFC 123 are fed as chain transfer agent;
- The reaction is stopped after 2800 g of monomer have been reacted in a polymerization time of 520 min. The results are reported in Tables 1-3.

From Table 1 it is noticed how the productivity is notably lower than that of Example 1.

From Table 2 it is noticed how the residual content of surfactant on the powder is higher than the values of Example 1. Besides, it is noticed that in this case wax residues are present.

In Table 3 it is shown as the polymer of Example 2, the MFI and  $T_{2f}$  being equal, results to have a more marked discoloration from the point of view of the plates molded from pellets and post treated in temperature.

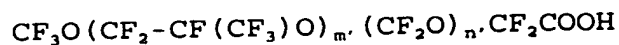
### **EXAMPLE 3 (comparative)**

#### **Preparation of the microemulsion (microemulsion B)**

In a glass reactor equipped with stirrer, under mild stirring, are added:

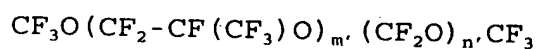
1°) 50 g of acid having number average molecular weight 570

and the formula:



containing 28% by weight of fractions with molecular weight higher than 700 and 25% by weight of fractions having a molecular weight comprised between 600 and 700;

- 2°) 22.86 g of 10% by weight  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution;
- 3°) 60.47 g of demineralized water;
- 4°) 30 g of Galden<sup>(R)</sup> having the formula:



wherein  $m'/n' = 20$ , having number average molecular weight = 760.

The obtained system results perfectly clear between 19 and 68°C.

#### VDF Polymerization

In a 21 l horizontal reactor, equipped with stirrer working at 50 rpm, 16 l of  $\text{H}_2\text{O}$  and 90 ml of the microemulsion B containing 35.2 g of surfactant, are introduced. The example follows the scheme of Example 1 except that 89 g of HCFC-123 are fed.

After 4800 g of reacted monomer the reaction is stopped. The total time of polymerization results equal to 432 minutes.

The results are reported in Tables 1, 2, 3. From these tables it is stressed how the productivity is high but the quality of the polymer in terms of residual contamination by surfactant and colour of the molded sheets is poor.

TABLE 1

	Example 1	Example 2 (comp)	Example 3 (comp)
number particles/l H <sub>2</sub> O	$5.3 \times 10^{16}$	$6.1 \times 10^{15}$	$1.4 \times 10^{17}$
latex concentration (g polymer/l latex)	250	165	250
polymerization time (minutes)	486	520	432

TABLE 2

	Example 1	Example 2 (comp)	Example 3 (comp)
residual surfactant powder (ppm)	70	200	1200
residual wax powder (ppm)	0	1500	0

TABLE 3

	Example 1	Example 2 (comp)	Example 3 (comp)
MFI at 5 kg (g/10 min)	2	2	3
T <sub>2f</sub> (°C)	166	167	166
sheet molded from pellet 200°C x 2 min WHITE INDEX	75	65	36
post-treated sheet 250°C x 2 ore WHITE INDEX	45	38	28

## C L A I M S

1. VDF polymerization process, optionally modified with small amounts, generally comprised between 0.1 and 10% by moles, of one or more fluoro-containing comonomers, carried out in the presence of a microemulsion comprising a (per)fluoropolyether having neutral end groups, or microemulsions of fluoropolyoxyalkylenes having hydrogen-containing end groups and/or hydrogen-containing repeating units, or microemulsions of fluoropolyoxyalkylenes having hydrogen-containing end groups and/or hydrogen-containing repeating units and hydrocarbons C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, of aliphatic, aromatic or mixed type, optionally containing halogens, said fluoropolyethers having number average molecular weight from 400 to 3000, and a surfactant based on perfluoropolyethers with carboxylic end group salts, said surfactant having a number molecular weight Mn comprised between 400-550, and having a distribution of molecular weight such that fractions having a number average molecular weight higher than 700 are not present and the fractions between 600 and 700 not being higher than 20% by weight in the surfactant.
2. VDF polymerization process according to claim 1, wherein the surfactant based on perfluoropolyethers is a sodium



salt.

3. VDF polymerization process according to claims 1-2, wherein a microemulsion comprising a perfluoropolyether with neutral end groups is utilized.
4. VDF polymerization process according to claims 1-3, wherein chlorotrifluoroethylene (CTFE), hexafluoropropene (HFP), tetrafluoroethylene (TFE) are utilized as comonomers.
5. VDF polymerization process according to claim 4, wherein the amount of modifying comonomer is comprised between 0.5-6% by moles.
6. VDF polymerization process according to claims 1-5, wherein the perfluoropolyethers with neutral end groups, optionally the end groups containing an hydrogen atom, utilized for preparing the microemulsions, comprise as repeating units sequences of one or more oxyfluoroalkylenic units such as  $-\text{CF}_2(\text{CF}_2)_z\text{O}-$ , wherein  $z$  is an integer equal to 1, 2 or 3,  $-\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$  wherein  $\text{R}_4$  and  $\text{R}_5$  equal to or different from each other are chosen from H, Cl or perfluoroalkyl from 1 to 4 carbon atoms,  $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$ ,  $-\text{CFYO}-$ , wherein Y is equal to F or  $\text{CF}_3$ .
7. VDF polymerization process according to claim 6, wherein the perfluoropolyethers have number average molecular weight comprised between 400 and 3000.

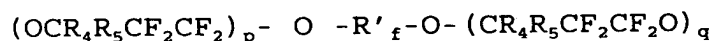
8. VDF polymerization process according to claims 6-7, wherein the perfluoropolyethers comprise as repeating units sequences of the classes:

a)  $(C_3F_6O)_m (CFYO)_n$ , wherein the unit  $(C_3F_6O)$  and  $(CFYO)$  are perfluorooxyalkylenic units statistically distributed along the chain;  $m'$  and  $n'$  are integers such as to give the molecular weight indicated above, and  $m'/n'$  is comprised between 5 and 40, when  $n'$  is different from 0; Y is equal to F or  $CF_3$ ;  $n'$  can be also 0; said units inside the fluoropolyoxyalkylenic chain can optionally be bound among each other by a bond  $-O-R'_f-O-$ , wherein  $R'_f$  has the meaning defined in c);

b)  $(C_2F_4O)_p (CFYO)_q - (C_3F_6O)_t$ , wherein  $p'$  and  $q'$  are integers such that  $p'/q'$  ranges between 5 and 0.3, preferably 2.7-0.5, and such that the molecular weight is the one indicated above;  $t'$  being an integer with the meaning of  $m'$ ,  $Y = F$  or  $CF_3$ ;  $t'$  can be 0 and  $q'/q'+p'+t'$  lower than or equal to 1/10 and the  $t'/p'$  ratio is from 0.2 to 6;

c)  $CR_4R_5CF_2CF_2O$  wherein  $R_4$  and  $R_5$  are equal to or different from each other and chosen from H, Cl or perfluoroalkyl, for instance having 1-4 C atoms, the

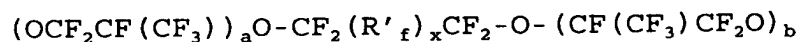
molecular weight being that indicated above, said units inside the fluoropolyoxyalkylenic chain being bound each other as follows:



wherein  $\text{R}'_f$  is a fluoroalkylenic group, for instance from 1 to 4 C,  $p$  and  $q$  are integers from 0 to 200, and  $p+q$  is at least 1 and such that the molecular weight is that indicated above,

d)  $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$

said units being linked each other inside the fluoropolyoxyalkylenic chain as follows:



wherein  $\text{R}'_f$  has the meaning indicated above,  $x$  is 0 or 1,  $a$  and  $b$  are integers and  $a+b$  is at least 1 and such that the molecular weight is that indicated above,

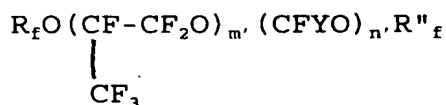
e)  $(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{a'} \cdot (\text{CFYO})_{b'}$

wherein  $a'$  and  $b'$  are integers such that the molecular weight is inside the indicated range,  $a'/b'$  ranges between 5 and 0.3, preferably between 2.7-0.5,  $Y$  has the meaning indicated above.

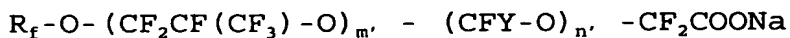
9. VDF polymerization process according to claims 1-8, wherein the neutral end groups of the perfluoropolyethers are perfluoroalkyls from 1 to 3 carbon atoms,

$\text{ClCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ ,  $\text{CF}_3\text{CFCF}_2-$ ,  $\text{ClCF}_2\text{CF}_2-$ ,  $\text{ClCF}_2-$ , in the case of microemulsions of fluoropolyoxyalkylenes having hydrogen-containing end groups, these are of the  $-\text{CF}_2\text{H}$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $-\text{CFH}-\text{CF}_3$  type.

10. VDF polymerization process according to claims 1-9, wherein the perfluoropolyether surfactants have the same repeating units indicated for perfluoropolyethers.
11. VDF polymerization process according to claims 1-10, wherein the perfluoropolyethers have the following general formula:



having a random distribution of the perfluorooxyalkylenic units, wherein  $\text{R}_f$  and  $\text{R}''_f$  equal to or different from each other are neutral end groups as defined above,  $m'$  and  $n'$  are integers such as to meet the above requirements of molecular weight, Y has the meaning indicated above; the surfactant based on perfluoropolyether has the following formula:



wherein  $\text{R}_f$ ,  $m'$ ,  $n'$  and Y have the above meaning indicated.

12. VDF homopolymers or VDF copolymers modified with amounts comprised between 0.1-10% by moles of one or more fluoro-containing comonomers according to claims 1-11.

2127-1103

AF-9584/031

**AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO**  
**UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA**  
**DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO**

MODULO A

marca  
da  
bollo

N.G.

## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione AUSIMONT S.p.A. codice 0000003297390159  
 Residenza MILANO  
 2) Denominazione \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_  
 Residenza \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome SINEONI LUCIO cod. fiscale \_\_\_\_\_  
 denominazione studio di appartenenza SANA PATENTS  
 via 6.B. MORGAGNI città MILANO cap 20129 (prov) MI

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) \_\_\_\_\_ gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_

"PROCESSO DI POLIMERIZZAZIONE DI VDF"

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_\_ N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_  
 cognome nome \_\_\_\_\_

## E. INVENTORI DESIGNATI

1) BRINATI GIULIO 3) ARCELLA VINCENZO  
 2) LAZZARI PAOLO 4) \_\_\_\_\_

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione \_\_\_\_\_ tipo di priorità \_\_\_\_\_ numero di domanda \_\_\_\_\_ data di deposito \_\_\_\_\_ allegato S/R \_\_\_\_\_  
 1) \_\_\_\_\_  
 2) \_\_\_\_\_

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

**COPIA AUTENTICA**

*Il Direttore  
 (Pier Daniele Morgagni)*



SCIoglimento RISERVE  
 Data \_\_\_\_\_ N° Protocollo \_\_\_\_\_



## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) ☒ PROV n. pag. 23 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) .....  
 Doc. 2) ☒ PROV n. tav. \_\_\_\_\_ disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....  
 Doc. 3) ☒ RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale MI 95A 001741 .....  
 Doc. 4) ☒ RIS designazione inventore .....  
 Doc. 5) ☒ RIS documenti di priorità con traduzione in italiano .....  
 Doc. 6) ☒ RIS autorizzazione o atto di cessione .....  
 Doc. 7) ☒ nominativo completo del richiedente

SCIoglimento RISERVE  
 Data \_\_\_\_\_ N° Protocollo \_\_\_\_\_

confronta singole priorità  
 \_\_\_\_\_

8) attestati di versamento, totale lire CINQUECENTOSESSANTACINQUEMILA= obbligatorio

COMPILATO IL 04/07/1996 FIRMA DELL'INVENTORE P. AUSIMONT S.p.A.

CONTINUA SI/NO SI SANA PATENTS (LUCIO SINEONI)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANO

codice 15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI96A 001342

Reg. A.

LUGLIO

L'anno millenovecento

NOVANTASEI

il giorno UNO

del mese di

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

timbro  
dell'Ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE  
**E. GATTI**

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

REG. A

DATA DI DEPOSITO

01/07/1996 AF 9584/031

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

D. TITOLO

"PROCESSO DI POLIMERIZZAZIONE DI VDF"

L. RIASSUNTO

PROCESSO DI POLIMERIZZAZIONE DEL VDF, OPZIONALMENTE MODIFICATO CON PICCOLE QUANTITÀ DI UNO O PIÙ COMONOMERI FLUORURATI, EFFETTUATO IN PRESENZA DI UNA MICROEMULSIONE COMPREDENTE UN (PER)FLUOROPOLIETERE A TERMINALI NEUTRI, AVENTI PESO MOLECOLARE MEDIO NUMERICO COMPRESO FRA 400 E 3000, E UN TENSOATTIVO A BASE DI PERFLUOROPOLIETTERI CON TERMINALI ACIDI SALIFICATI, DETTO TENSOATTIVO AVENTE UN PESO MOLECOLARE MEDIO NUMERICO  $M_n$  COMPRESO FRA 400-550 E AVENTE UNA DISTRIBUZIONE DI PESI MOLECOLARI TALE CHE NON SIANO PRESENTI FRAZIONI A PESO MOLECOLARE MEDIO NUMERICO MAGGIORE DI 700, E LE FRAZIONI FRA 600 E 700 NON ESSENDO MAGGIORI DEL 20% IN PESO NEL TENSOATTIVO.



M. DISEGNO

TESTO  
COME DEPOSITATO

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,  
Foro Buonaparte, 31.

\* \* \* \* \*

La presente invenzione riguarda un processo di preparazione di polivinilidenfluoruro ad elevata purezza.

Più in particolare si riferisce ad un processo per preparare polivinilidenfluoruro (PVDF) con ridotto grado di contaminazione. Il polivinilidenfluoruro ottenuto con il processo dell'invenzione presenta anche un'elevata stabilità termica e migliorati livelli di indice di bianco anche dopo trattamento termico ad elevate temperature, fra 200° e 250°C. Inoltre la ridotta contaminazione del PVDF ottenuto con il processo dell'invenzione rende possibile l'utilizzo di questo materiale in applicazioni dove è richiesta elevata purezza, ad esempio in quelle approvate da FDA (Federal Drug Administration). Tutte le proprietà sopra indicate vengono ottenute mediante un processo ad elevata produttività.

E' noto nell'arte preparare il PVDF, si veda ad esempio il brevetto europeo EP 626396 a nome della Richiedente, dove la temperatura di sintesi è compresa tra 95 e 120°C con utilizzo di un iniziatore perossidico organico non pericoloso, in particolare il diterbutilperossido (DTBP) ed in presenza di un trasferitore di catena inviato in modo opportuno. I tensioattivi utilizzati sono quelli noti nello stato dell'arte ed in

particolare il Surflon S111S costituito da sali di ammonio di miscele di acidi perfluoroalchilici. Tale polimero riesce a combinare buone proprietà meccaniche, ridotta emissione di acido fluoridrico in seguito ad esposizione in temperatura o ad agenti chimici quali basi deboli. Tuttavia il PVDF preparato secondo questo brevetto, non ha un buon indice di bianco e presenta livelli di contaminazioni troppo elevati per l'impiego del PVDF nelle applicazioni citate sopra.

Inoltre con questo processo si devono aggiungere cere paraffiniche in polimerizzazione per evitare coaguli indesiderati del polimero sulle pareti del reattore. Questo porta a PVDF con elevati livelli di contaminazione che peggiora ulteriormente la qualità del PVDF per le applicazioni indicate.

In un successivo brevetto US 5,473,030 a nome della Richiedente, rispetto all'arte nota indicata sopra, si descrive l'utilizzo di un particolare trasferitore di catena (HCFC-123) non critico dal punto di vista dell'impatto ambientale ed al tempo stesso in grado di garantire superiori livelli di indice di bianco del PVDF, ma non ancora sufficienti per ottenere PVDF ad elevato grado di bianco e per applicazioni FDA approvate indicate sopra. Un ulteriore svantaggio è dato da livelli di contaminazione troppo elevata per le suddette applicazioni.

Sono noti processi di preparazione di PVDF a più bassa temperatura di sintesi, ad esempio fra 60°-80°C in cui si utilizza come iniziatore di polimerizzazione il diisopropil pe-



rossidicarbonato (IPP), come tensioattivo il Surflon citato sopra, si utilizzano anche in questo caso cere paraffiniche e come trasferitore di catena il CFC R11 (triclorofluorometano). Anche questo processo non porta a polimeri con elevato indice di bianco e i livelli dei contaminanti sono tali per cui il PVDF ottenuto non può essere utilizzato per le applicazioni descritte sopra.

Era sentita l'esigenza di avere disponibile PVDF con superiori livelli di indice di bianco soprattutto in seguito all'esposizione del materiale a punte di temperatura o a stazionamento durante la fase di processing.

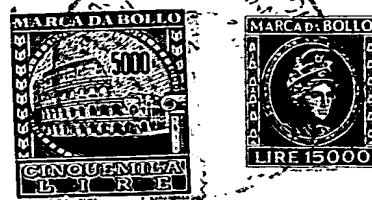
Prove effettuate dalla Richiedente hanno evidenziato che la "discoloration" del manufatto in seguito a trattamento termico dipende dalla stabilità intrinseca del materiale ottenuto, ma anche dalla presenza di contaminanti sul pellet finale ed anche sulla polvere prima del processo di granulazione. Infatti anche se i contaminanti si riducono sul pellet finale in seguito a devolatilizzazione nel vent dell'estrusore, le temperature durante l'estrusione (190-200°C) danno luogo a fenomeni di degradazione termica dei contaminanti e colorazione indesiderata dei pellets (tendente al giallo e/o al grigio). I successivi manufatti stampati da pellets presentano quindi gradi di colorazione indesiderata.

E' nota anche dal brevetto USP 4.990.283 la descrizione di microemulsioni a base di perfluoropolietteri e di tensioattivi

con terminali, acidi della classe dei perfluoropolietteri. Il loro impiego per preparare vari tipi di polimeri fluorurati è descritto nel brevetto USP 4.864.006. Tra le olefine fluorurate vengono citate in particolare quelle utilizzate per la preparazione di polimeri tipo FEP (TFE/HFP), PFA (TFE/PFPVE), ETFE (TFE/etilene), perfluoro elastomeri (TFE/PFMVE) ed elastomeri fluorurati (VDF/HFP/TFE oppure VDF/PFMVE/TFE).

Prove effettuate dalla Richiedente impiegando dette microemulsioni esemplificate nel brevetto USP 4.864.006 nella sintesi del PVDF portano ad un polimero finale che mostra livelli di colore non elevati e livelli di contaminazione alti (si vedano gli esempi di confronto più sotto).

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione un processo di polimerizzazione del VDF, opzionalmente modificato con piccole quantità, generalmente comprese tra 0,1 e 10% in moli, di uno o più comonomeri fluorurati, effettuato in presenza di una microemulsione comprendente un (per)fluoropoliettere a terminali neutri, oppure microemulsioni di fluoropoliossialchileni aventi terminali idrogenati e/o unità ripetitive idrogenate, oppure microemulsioni di fluoropoliossialchileni aventi terminali idrogenati e/o unità ripetitive idrogenate e idrocarburi  $C_1$ - $C_{20}$ , preferibilmente  $C_1$ - $C_{12}$ , di tipo alifatico, aromatico o misto, eventualmente contenente alogeni, preferibilmente cloro e/o bromo, detti fluoropolietteri aventi peso molecolare medio numerico compreso fra 400 e 3000, e un ten-



sioattivo a base di perfluoropolietteri con terminali acidi salificati, preferibilmente con NaOH, detto tensioattivo avente un peso molecolare medio numerico  $M_n$  compreso fra 400-550 e avente una distribuzione di pesi molecolari tale che non siano presenti frazioni a peso molecolare medio numerico maggiore di 700, e le frazioni fra 600 e 700 non essendo maggiori preferibilmente del 20% nel tensioattivo.

I comonomeri che possono essere utilizzati sono: cloro-trifluoroetilene (CTFE), esafluoropropene (HFP), tetrafluoroetilene (TFE), ecc. Si vedano ad esempio i brevetti USP 4.424.194 e 4.739.024. Le quantità preferite di comonomero modificante sono in genere comprese tra 0,5-6% moli.

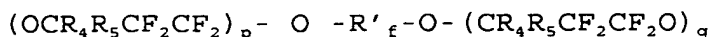
I perfluoropolietteri con terminali neutri utilizzati per preparare le microemulsioni della presente invenzione comprendono come unità ripetitive sequenze di una o più unità ossifluoroalchileniche del tipo  $-CF_2(CF_2)_zO-$ , in cui  $z$  è un intero uguale a 1, 2 o 3,  $-CR_4R_5CF_2CF_2O-$  in cui  $R_4$  ed  $R_5$  uguali o diversi tra loro sono scelti fra H, Cl o perfluoroalchile da 1 a 4 atomi di carbonio,  $-CF_2CF(CF_3)O-$ ,  $-CFYO-$ , in cui  $Y$  è uguale F o  $CF_3$ . In particolare i perfluoropolietteri utilizzabili hanno in genere peso molecolare medio numerico compreso fra 400 e 3000, più preferibilmente compreso fra 600 e 1500.

Preferibilmente i perfluoropolietteri comprendono come unità ripetitive sequenze appartenenti alle seguenti classi:

a)  $(C_3F_6O)_m(CFYO)_n$ , dove l'unità  $(C_3F_6O)$  e  $(CFYO)$  sono unità perfluoroossialchileniche statisticamente distribuite lungo la catena;  $m'$  ed  $n'$  sono interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato, e  $m'/n'$  è compreso fra 5 e 40, quando  $n'$  è diverso da 0;  $Y$  è uguale a  $F$  o  $CF_3$ ;  $n'$  potendo anche essere 0; dette unità all'interno della catena fluoropoliossialchilenica potendo opzionalmente essere legate tra di loro tramite un pontante  $-O-R'_f-O-$ , in cui  $R'_f$  ha il significato definito in c);

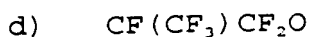
b)  $(C_2F_4O)_p(CFYO)_q-(C_3F_6O)_t$ ,  
dove  $p'$  e  $q'$  sono interi tali che  $p'/q'$  varia fra 5 e 0,3, preferibilmente 2,7-0,5, e tali che il peso molecolare sia quello sopra indicato;  $t'$  essendo un intero con il significato di  $m'$ ,  $Y = F$  o  $CF_3$ ;  $t'$  potendo essere 0 e  $q'/q'+p'+t'$  minore o uguale a 1/10 e il rapporto  $t'/p'$  è da 0,2 a 6;

c)  $CR_4R_5CF_2CF_2O$  dove  $R_4$  ed  $R_5$  sono uguali o diversi tra di loro e scelti fra  $H$ ,  $Cl$  o perfluoroalchile, ad esempio a 1-4 atomi di  $C$ , il peso molecolare essendo quello indicato sopra, detta unità all'interno della catena fluoropoliossialchilenica essendo legate tra loro nel modo seguente:

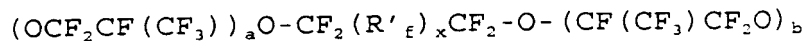


dove  $R'_f$  è gruppo fluoroalchilenico, ad esempio da 1 a 4  $C$ ,  $p$  e  $q$  sono numeri interi da 0 a 200, e  $p+q$  è almeno 1

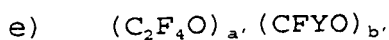
e tali che il peso molecolare sia quello sopra indicato,



dette unità essendo collegate tra loro all'interno della catena fluoropoliossialchilenica nel modo seguente:



dove  $\text{R}'_f$  ha il significato sopra indicato,  $x$  è 0 o 1,  $a$  e  $b$  sono numeri interi ed  $a+b$  è almeno 1 e tali che il peso molecolare sia quello sopra indicato,



in cui  $a'$  e  $b'$  sono numeri interi tali che il peso molecolare sia all'interno dell'intervallo indicato,  $a'/b'$  varia fra 5 e 0,3, preferibilmente fra 2,7-0,5,  $Y$  ha il significato sopra indicato.

I fluoropolietteri indicati sono ottenibili con i processi ben noti nell'arte ad esempio i brevetti USP 3.665.041, 2.242.218, 3.715.378, e il brevetto europeo EP 0239123. I fluoropolietteri funzionalizzati con terminazione acida per ottenere i tensioattivi dell'invenzione (si veda sotto), si ottengono ad esempio secondo i brevetti EP 0148.4-82, USP 3.810.874.

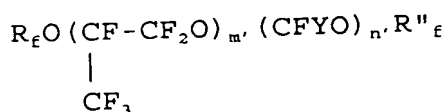
I terminali neutri dei perfluoropolietteri sopra indicati sono perfluoroalchili da 1 a 3 atomi di carbonio,  $\text{ClCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ ,  $\text{CF}_3\text{CFCFCF}_2-$ ,  $\text{ClCF}_2\text{CF}_2-$ ,  $\text{ClCF}_2-$ .

Le microemulsioni di fluoropoliossialchileni aventi terminali idrogenati e/o unità ripetitive idrogenate sono de-

scritte nella domanda di brevetto EP 625.526, qui incorporata integralmente per riferimento; le microemulsioni di fluoropoliossilachileni aventi terminali idrogenati e/o unità ripetitive idrogenate e idrocarburi  $C_1-C_{20}$ , preferibilmente  $C_1-C_{12}$ , di tipo alifatico, aromatico o misto, eventualmente contenente alogeni, preferibilmente cloro e/o bromo sono descritte nella domanda di brevetto EP 95117052.1, qui incorporata integralmente per riferimento. I fluoropoliossilachileni aventi terminali idrogenati possono avere struttura simili a quelle indicate per i perfluoropolieterei aventi tuttavia almeno un terminale del tipo  $-CF_2H$ ,  $-CF_2CF_2H$ ,  $-CFH-CF_3$ .

I tensioattivi perfluoropolieterei come sopra definiti hanno le stesse unità ripetitive indicate per i perfluoropolieterei con terminali neutri, solo che almeno un terminale è il sale dell'acido. In questo caso il peso molecolare medio numerico del tensioattivo e la distribuzione dei pesi molecolari nel tensioattivo devono essere nei range sopra indicati.

I perfluoropolieterei preferiti secondo la presente invenzione hanno la seguente formula generale:

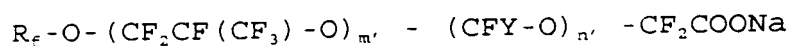


a distribuzione "random" delle unità perfluoroossialchileniche, dove  $R_f$  ed  $R''_f$  uguali o diversi tra loro sono terminali neutri come definiti sopra,  $m'$  e  $n'$  sono interi tali da soddisfare i requisiti suddetti di peso molecola-



re medio, Y ha il significato sopra indicato.

Il tensioattivo a base di perfluoropolietere preferito ha la seguente formula:



in cui  $R_f$ ,  $m'$ ,  $n'$  e Y hanno il significato sopra indicato.

Per la preparazione delle microemulsioni si vedano i brevetti USP 4.990.283, EP 625.526, EP 95117052.1, qui incorporati integralmente per riferimento.

Con il termine microemulsione si intende un sistema in cui il perfluoropolietere è solubilizzato in una soluzione di tensioattivo a dare una soluzione monofasica liquida e stabile nel tempo senza fornire energia di dispersione; la preparazione della microemulsione avviene infatti per semplice miscelazione dei componenti.

La temperatura della sintesi del PVDF è compresa fra 30°-130°C, preferibilmente 60°-120°C, la pressione è compresa tra 30 e 100 bar.

Gli iniziatori che vengono impiegati in polimerizzazione sono quelli ben noti nella polimerizzazione del PVDF, ad esempio i perossidi organici, quali ad esempio il ditterbutilperossido (DTBP) e isopropilperossidicarbonato (IPP).

I trasferitori di catena che vengono impiegati sono quelli ben noti nella letteratura brevettuale per la polimerizzazione del PVDF, ad esempio si possono citare: isopropanolo,

acetone, " acetato di etile, triclorofluorometano ( $\text{CFCl}_3$ ),  
1,1,1-trifluoro-2,2-dicloroetano (HCFC-123).

"Come ben noto, nella polimerizzazione in emulsione del PVDF solitamente viene aggiunto un olio minerale o una paraffina, liquida alla temperatura di polimerizzazione, allo scopo di inibire la coagulazione del polimero e impedire l'adesione alle pareti del reattore. E' stato inaspettatamente trovato dalla Richiedente che l'utilizzo della microemulsione nel sistema di polimerizzazione secondo la presente invenzione si ottiene ad una superiore stabilità del lattice per cui non è richiesto l'uso di detti oli minerali o paraffine (cere).

Prove effettuate dalla Richiedente hanno mostrato, mediante misure di estrazione, che i tensioattivi generalmente utilizzati nella sintesi del PVDF e descritti nella letteratura brevettuale come ad esempio il perfluorooctanoato di ammonio o il Surflon S111S (prodotto da Asahi Glass) non sono completamente rimossi dopo le fasi di coagulo, lavaggi ed essiccamento e quantità compresa tra 150-300 ppm sono ancora presenti sulla polvere finale. Altri tensioattivi come ad esempio i sali degli acidi solfonici di formula  $\text{Rf}_0\text{-C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  dove  $\text{Rf}_0$  è un perfluoroalchile  $\text{C}_4\text{-C}_{10}$  (si veda US Patent 4.025.709) portano a polimeri con gradi di bianco elevato, tuttavia il tenore residuo di tensioattivo è molto elevato (dell'ordine di 500-1000 ppm). Per questo motivo il PVDF così ottenuto non è utilizzabile nei manufatti in applicazioni dove è richiesto un



bassissimo grado di contaminazione.

Con l'utilizzo delle microemulsioni della presente invenzione, oltre ad incrementare significativamente la produttività della sintesi in termini di superiore velocità di polimerizzazione, è possibile fare a meno dei tensioattivi classici conosciuti nella letteratura brevettuale del PVDF e delle cere paraffiniche citate nello stato dell'arte sulla polimerizzazione in emulsione del PVDF. Il tenore residuo di contaminanti derivanti dai tensioattivi nella polvere risulta inferiore a 100 ppm. Tale quantità è valutata mediante estrazione dalla polvere con solventi e successiva gascromatografia dell'estratto (si vedano gli esempi).

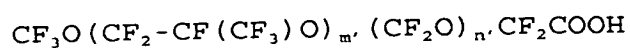
I seguenti esempi vengono dati solo a titolo illustrativo ma non limitativo della presente invenzione.

#### ESEMPIO 1

##### Preparazione della microemulsione (microemulsione A)

In un reattore in vetro munito di agitatore, sotto blanda agitazione, vengono sciolti 4,83 g di NaOH in 32,83 g di acqua demineralizzata. La soluzione ottenuta viene additivata con:

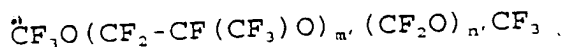
1°) 52,35 g di acido a peso molecolare medio numerico 434 di formula:



privo di frazioni a peso molecolare maggiore di 700 e contenente un 9% in peso di frazioni a peso molecolare

compreso tra 600 e 700.

2°) 10 g di Galden<sup>(R)</sup> di formula:



dove  $m'/n' = 20$ , avente peso molecolare medio numerico = 760.

Il sistema ottenuto risulta perfettamente limpido tra 2 e 90°C.

#### Polimerizzazione del VDF

In un reattore orizzontale da 21 l, munito di agitatore funzionante a 50 rpm sono caricati 16 l di acqua e 50 ml della microemulsione A contenente 38,4 g di tensioattivo.

Il reattore è scaldato fino a 125°C e quindi portato alla pressione di 49 bar relative mediante alimentazione di VDF gassoso.

In seguito all'alimentazione di 55 g di diterbutilperossido si innesca la reazione e il VDF viene così alimentato in continuo in modo da mantenere la pressione costante di 49 bar relative. Dopo 28 g di monomero reagito sono alimentati 62 g di HCFC-123 come trasferitore di catena.

Dopo 56 g di monomero reagito la temperatura di sintesi viene portata a 100°C e la reazione prosegue a questa temperatura.

Dopo una prefissata quantità di monomero reagito corrispondente a 4800 g la reazione viene fermata. Il tempo totale di polimerizzazione risulta pari a 486 minuti.

La concentrazione di polimero nel lattice risulta pari a 250



g/l di lattice".

Il numero di particelle del lattice di cui è costituita l'emulsione è misurato mediante coulter nanosizer e risulta pari a  $5,3 \times 10^{16}$  particelle/litro di acqua (vedi Tabella 1).

Il lattice è quindi coagulato mediante agitazione meccanica, lo slurry ottenuto è quindi lavato 10 volte con H<sub>2</sub>O demineralizzata a temperatura ambiente con un rapporto polimero/acqua 1/10 in peso e poi essiccato a 80°C per 24 ore.

Mediante estrazione con metanolo e successiva gascromatografia dell'estratto viene determinato sulla polvere un tenore di tensioattivo residuo pari a 70 ppm (vedi Tabella 2).

La polvere viene successivamente pellettizzata mediante estrusione e sul pellet finale sono determinati Melt Flow Index (MFI) e la temperatura di seconda fusione ( $T_{2f}$ ) tramite DSC.

La stabilità termica viene quindi determinata su placchette da 33 x 31 x 2 mm stampate a compressione dai pellets a 200°C per 2 minuti, dopo 4 minuti di preriscaldamento. Per meglio verificare possibili effetti di discolorazione la stabilità termica è valutata anche sulle placchette post-trattate a 250°C x 2 ore in stufa.

La stabilità termica è valutata quantitativamente mediante misure di indice di bianco sulle placchette, secondo la norma ASTM E 313.

I valori di MFI, misurati a 232°C con 5 kg di carico se-

condo la norma ASTM D-3222-88, temperatura di 2° fusione ed indici di bianco sono riportati in tabella 3.

ESEMPIO 2 (comparativo)

Si opera come nell'esempio 1 tranne le seguenti variazioni:

- al posto della microemulsione A si utilizzano come tensioattivo 17,6 g di Surflon S 111 S (sale di ammonio di miscele di acido perfluorooctanoico, perfluorononanoico e perflurodecanoico) commercializzato da Asahi Glass e 9 g di cera paraffinica (commercializzato dall'AGIP® 122-126 avente temperatura di fusione 50-52°C);
- Dopo 28 g di VDF consumato, sono alimentati 67 g di HCFC 123 come trasferitore di catena;
- la reazione viene fermata dopo che 2800 g di monomero sono reagiti in un tempo di polimerizzazione di 520 min.

I risultati sono riportati nelle Tabelle 1-3.

Dalla tabella 1 si nota come la produttività sia notevolmente inferiore rispetto a quella dell'Esempio 1.

Dalla tabella 2 si evidenzia come il tenore di tensioattivo residuo sulla polvere è più elevata rispetto ai valori dell'esempio 1. In più si fa notare che in questo caso sono presenti residui di cera.

In tabella 3 è mostrato come a parità di MFI e  $T_{2f}$  il polimero dell'esempio 2 risulta possedere una più marcata "discoloration" dal punto di vista delle lastrine stampate da

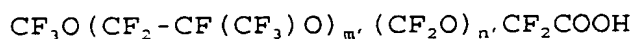
pellets e post-trattate in temperatura.

ESEMPIO 3 (confronto)

Preparazione della microemulsione (microemulsione B)

In un reattore di vetro munito di agitatore, sotto blanda agitazione, vengono aggiunti:

1°) 50 g di acido a peso molecolare medio numerico 570 di formula:

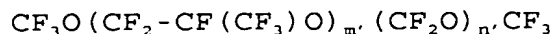


contenente un 28% in peso di frazioni a peso molecolare maggiore di 700 e un 25% in peso di frazioni a peso molecolare compreso tra 600 e 700;

2°) 22,86 g di soluzione di  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 10% in peso;

3°) 60,47 g di acqua demineralizzata;

4°) 30 g di Galden<sup>(R)</sup> di formula:



dove  $m'/n' = 20$ , avente peso molecolare medio numerico = 760.

Il sistema ottenuto risulta perfettamente limpido tra 19 e 68°C.

Polimerizzazione del VDF

In un reattore orizzontale da 21 l munito di agitatore funzionante a 50 rpm sono caricati 16 l di  $\text{H}_2\text{O}$  e 90 ml della microemulsione B contenente 35,2 grammi di tensioattivo. L'esempio segue lo schema dell'esempio 1 tranne che sono alimentati 89 g di HCFC-123.

Dopo 4800 g di monomero reagito la reazione viene fermata. Il tempo totale di polimerizzazione risulta pari a 432 minuti.

Nelle tabelle 1, 2, 3 vengono riportati i risultati. Da queste tabelle viene evidenziato come la produttività sia elevata ma la qualità del polimero in termini di contaminazione residua da tensioattivo e conseguente colore delle lastre stampate sia scadente.



TABELLA 1

	Esempio 1	Esempio 2 (cfr)	Esempio 3 (cfr)
numero particelle/l H <sub>2</sub> O	5,3x10 <sup>16</sup>	6,1x10 <sup>15</sup>	1,4x10 <sup>17</sup>
concentrazione lattice (g polimero/l lattice)	250	165	250
tempo polimerizzazione (minuti)	486	520	432

TABELLA 2

	Esempio 1	Esempio 2 (cfr)	Esempio 3 (cfr)
tensioattivo residuo polvere (ppm)	70	200	1200
cera residua polvere (ppm)	0	1500	0

TABELLA 3

	Esempio 1	Esempio 2 (cfr)	Esempio 3 (cfr)
MFI a 5 kg (g/10 min)	2	2	3
T <sub>2f</sub> (°C)	166	167	166
lastrina stampata da pellet 200°C x 2 min WHITE INDEX	75	65	36
lastrina post-trattata 250°C x 2 ore WHITE INDEX	45	38	28

## RIVENDICAZIONI

1. Processo di polimerizzazione del VDF, opzionalmente modificato con piccole quantità comprese tra 0,1 e 10% in moli di uno o più comonomeri fluorurati, effettuato in presenza di una microemulsione comprendente un (per)fluoropolietere a terminali neutri, oppure microemulsioni di fluoropoliossialchileni aventi terminali idrogenati e/o unità ripetitive idrogenate, oppure microemulsioni di fluoropoliossialchileni aventi terminali idrogenati e/o unità ripetitive idrogenate e idrocarburi  $C_1-C_{20}$ , di tipo alifatico, aromatico o misto, eventualmente contenente alogeni, detti fluoropolieterei aventi peso molecolare medio numerico compreso fra 400 e 3000, e un tensioattivo a base di perfluoropolieterei con terminali acidi salificati, detto tensioattivo avente un peso molecolare medio numerico  $M_n$  compreso fra 400-550 e avente una distribuzione di pesi molecolari tale che non siano presenti frazioni a peso molecolare medio numerico maggiore di 700, e le frazioni fra 600 e 700 non essendo maggiori del 20% in peso nel tensioattivo.
2. Processo di polimerizzazione del VDF secondo la rivendicazione 1, in cui il tensioattivo a base di perfluoropolieterei è salificato con NaOH.
3. Processo di polimerizzazione del VDF secondo le rivendicazioni 1-2, in cui si utilizza una microemulsione com-

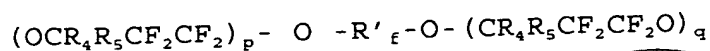


- prendente un perfluoropolietere con terminali neutri.
4. Processo di polimerizzazione del VDF secondo le rivendicazioni 1-3, in cui come comonomeri vengono utilizzati clorotrifluoroetilene (CTFE), esafluoropropene (HFP), tetrafluoroetilene (TFE).
  5. Processo di polimerizzazione del VDF secondo la rivendicazione 4, in cui la quantità di comonomero modificante è compresa tra 0,5-6% moli.
  6. Processo di polimerizzazione del VDF secondo le rivendicazioni 1-5, in cui i perfluoropolieterei con terminali neutri, opzionalmente i terminali contenenti un atomo di idrogeno, utilizzati per preparare le microemulsioni comprendono come unità ripetitive sequenze di una o più unità ossifluoroalchileniche del tipo  $-\text{CF}_2(\text{CF}_2)_z\text{O}-$ , in cui  $z$  è un intero uguale a 1, 2 o 3,  $-\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$  in cui  $\text{R}_4$  ed  $\text{R}_5$  uguali o diversi tra loro sono scelti fra H, Cl o perfluoroalchile da 1 a 4 atomi di carbonio,  $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$ ,  $-\text{CFY}\text{O}-$ , in cui Y è uguale F o  $\text{CF}_3$ .
  7. Processo di polimerizzazione del VDF secondo la rivendicazione 6, in cui i perfluoropolieterei hanno peso molecolare medio numerico compreso tra 400 e 3000.
  8. Processo di polimerizzazione del VDF secondo le rivendicazioni 6-7, in cui i perfluoropolieterei comprendono come unità ripetitive sequenze appartenenti alle seguenti classi:

a)  $(C_3F_6O)_m (CFYO)_n$ , dove l'unità  $(C_3F_6O)$  e  $(CFYO)$  sono unità perfluoroossialchileniche statisticamente distribuite lungo la catena;  $m'$  ed  $n'$  sono interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato, e  $m'/n'$  è compreso fra 5 e 40, quando  $n'$  è diverso da 0;  $Y$  è uguale a  $F$  o  $CF_3$ ;  $n'$  potendo anche essere 0; dette unità all'interno della catena fluoropoliossialchilenica potendo opzionalmente essere legate tra di loro tramite un pontante  $-O-R'_f-O-$ , in cui  $R'_f$  ha il significato definito in c);

b)  $(C_2F_4O)_p (CFYO)_q - (C_3F_6O)_t$ ,  
dove  $p'$  e  $q'$  sono interi tali che  $p'/q'$  varia fra 5 e 0,3, preferibilmente 2,7-0,5, e tali che il peso molecolare sia quello sopra indicato;  $t'$  essendo un intero con il significato di  $m'$ ,  $Y = F$  o  $CF_3$ ;  $t'$  potendo essere 0 e  $q'/q'+p'+t'$  minore o uguale a 1/10 e il rapporto  $t'/p'$  è da 0,2 a 6;

c)  $CR_4R_5CF_2CF_2O$  dove  $R_4$  ed  $R_5$  sono uguali o diversi tra di loro e scelti fra  $H$ ,  $Cl$  o perfluoroalchile, ad esempio a 1-4 atomi di  $C$ , il peso molecolare essendo quello indicato sopra, detta unità all'interno della catena fluoropoliossialchilenica essendo legate tra loro nel modo seguente:



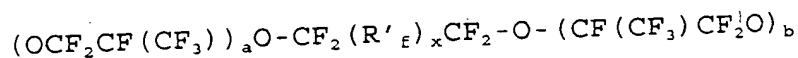
dove  $R'_f$  è gruppo fluoroalchilenico ad esempio da 1



à 4 C", p e q sono numeri interi da 0 a 200, e p+q è almeno 1 e tali che il peso molecolare sia quello sopra indicato,

d)  $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$

dette unità essendo collegate tra loro all'interno della catena fluoropoliossialchilenica nel modo seguente:



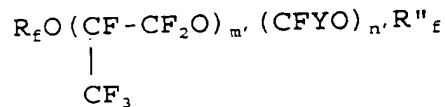
dove  $\text{R}'_f$  ha il significato sopra indicato, x è 0 o 1, a e b sono numeri interi ed a+b è almeno 1 e tali che il peso molecolare sia quello sopra indicato,

e)  $(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_{a'}(\text{CFYO})_{b'}$

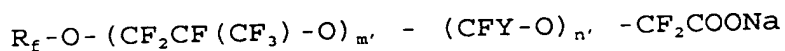
in cui  $a'$  e  $b'$  sono numeri interi tali che il peso molecolare sia all'interno dell'intervallo indicato,  $a'/b'$  varia fra 5 e 0,3, Y ha il significato sopra indicato.

9. Processo di polimerizzazione del VDF secondo le rivendicazioni 1-8, in cui i terminali neutri dei perfluoropolieterei sono perfluoroalchili da 1 a 3 atomi di carbonio,  $\text{ClCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ ,  $\text{CF}_3\text{CFClCF}_2-$ ,  $\text{ClCF}_2\text{CF}_2-$ ,  $\text{ClCF}_2-$ , nel caso di microemulsioni di fluoropoliossialchileni aventi terminali idrogenati, questi sono del tipo  $-\text{CF}_2\text{H}$ ,  $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ ,  $-\text{CFH}-\text{CF}_3$ .
10. Processo di polimerizzazione del VDF secondo le rivendicazioni 1-9, in cui i tensioattivi perfluoropolieterei

- hanno le stesse unità ripetitive indicate per i perfluoropolieteri.
11. Processo di polimerizzazione del VDF secondo le rivendicazioni 1-10, in cui i perfluoropolieteri hanno la seguente formula generale:



a distribuzione "random" delle unità perfluoroossialchileniche, dove  $R_f$  ed  $R''_f$  uguali o diversi tra loro sono terminali neutri come definiti sopra,  $m'$  e  $n'$  sono interitali da soddisfare i requisiti suddetti di peso molecolare medio,  $Y$  ha il significato sopra indicato; il tensioattivo a base di perfluoropolietero ha la seguente formula:



in cui  $R_f$ ,  $m'$ ,  $n'$  e  $Y$  hanno il significato sopra indicato.

12. Omopolimeri del VDF o copolimeri del VDF modificati con quantità comprese tra 0,1-10% in moli di uno o più comonomeri fluorurati secondo le rivendicazioni 1-11.

Milano, 1 luglio 1996

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

*Lucio Simeoni*  
(Lucio Simeoni)